

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005359

International filing date: 24 March 2005 (24.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-100552
Filing date: 30 March 2004 (30.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in
compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月30日

出願番号
Application Number: 特願2004-100552

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出願人
Applicant(s): 株式会社巴川製紙所

2005年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P11212
【提出日】 平成16年 3月30日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 G02B 1/10
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所 技術研究所内
【氏名】 大石 和也
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所 技術研究所内
【氏名】 東 健策
【特許出願人】
【識別番号】 000153591
【氏名又は名称】 株式会社巴川製紙所
【代表者】 井上 善雄
【代理人】
【識別番号】 100096884
【弁理士】
【氏名又は名称】 末成 幹生
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 053545
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9717912

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

透明基体上に積層されたハードコート層と、このハードコート層上に積層された含フッ素ポリマー膜を少なくとも備えた低反射部材であって、

上記ハードコート層は、エチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含むことを特徴とする低反射部材。

【請求項 2】

透明基体上に積層されたハードコート層と、このハードコート層上に積層された高屈折率層と、この高屈折率層上に積層された含フッ素ポリマー膜を少なくとも備えた低反射部材であって、

上記高屈折率層は、エチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含むことを特徴とする低反射部材。

【請求項 3】

前記エチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂は、モノマー分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を有することを特徴とする請求項1または2に記載の低反射部材。

【請求項 4】

前記含フッ素ポリマー膜は、少なくとも側鎖に炭素-炭素二重結合を有する放射線硬化性含フッ素ポリマーの硬化物を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の低反射部材。

【書類名】明細書

【発明の名称】低反射部材

【技術分野】

【0001】

本発明は、LCDやPDP等のディスプレイ表面に設ける反射防止材料に関し、特に塗工により安価に供給できる低反射部材に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、LCDやPDP等のディスプレイが発達し、携帯電話からTVまで、数多くの用途に様々なサイズの製品が製造・販売されている。これらのディスプレイでは、視認性をより高めるために一般にその表面に反射防止機能を有する層を設けてある。この反射防止技術を大別すると、外光の写り込みを防止するための防眩、いわゆるAnti-Glare（以下、AGと略称する）と、反射率自体を低く抑えるための反射防止、いわゆるAnti-Reflection（以下、ARと略称する）がある。

【0003】

従来、AGについては、フィラーを含有する塗料を塗工して表面に凹凸を設ける等の方法で作製され、ARについてはスパッタリング等により形成する方法が主であった。しかしながら、後者のスパッタリング等の真空成膜は、コストが高く、また大面積に均一な成膜を行うことが難しいことから、最近ではウェットコーティングにより作製することが行われてきた。スパッタリングにより作製されたARの反射率は0.3%以下が普通であるが、このウェットコーティングで作製された膜の反射率はこれよりも高く1.0%前後のものが多いため、ARと区別してLow Reflection（以下、LRと略称する）と区別されている。

【0004】

ところで、近年大型TV用途のディスプレイの需要が大幅に伸びてきたことから、このウェットコーティングによるLRの需要も高まっている。このLRは、ポリエチレンテレフタレート（PET）やトリアセチルセルロース（TAC）等の透明フィルム上にハードコート層、低屈折率層の2層を順次積層したもの、ハードコート層、高屈折率層、低屈折率層の3層を順次積層したものが通常製造販売されている。この低屈折率層を形成する材料としては、ゾルゲル反応を利用してシリケート膜を形成するもの、含フッ素系のポリマー膜を形成するものの2種類が主に挙げられる。前者の材料は、アルコキシラン及びその加水分解物を主成分とする塗料を塗工後、加熱して脱水縮合反応を行いシリカに近い硬い膜を得るというものであり、屈折率を下げるために含フッ素アルキル基を有するアルコキシランを原料の一部に使用したり、膜中に空孔を形成させたりといった工夫がなされている（例えば、特許文献1参照。）。一方、含フッ素系のポリマー膜は、重合可能な含フッ素モノマー オリゴマーを塗工後に電子線や紫外線を照射して重合させ、含フッ素ポリマー層を形成するというものである（例えば、特許文献2参照。）。

【0005】

これらの低屈折率材料は、LR膜の最表面であるため、屈折率が低いという光学的な特性だけでなく、高い耐薬品性や耐摩耗性も求められ、また量産時の高い生産性も重要な要素である。

【0006】

【特許文献1】特開平9-208898（要約書）

【特許文献2】特開平10-182558（要約書）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上述のシリケート膜は、本来硬度が高く耐摩耗性も優れているものの、塗工後の塗膜において脱水縮合反応が必須であるため、100°C以上の高温で数十分以上、または60°C以上の温度で数日から数週間の加熱キュアが必要とされる。したがって

、原反フィルムに変形を生じて歩留まりが低下したり、キュアのための特別な加熱庫を要したり、キュアに長時間を要する等、生産性に問題を有していた。一方、含フッ素ポリマー膜については、電子線や紫外線照射により重合するものであるため、短時間で重合膜を形成できるという生産上の利点はあるものの、出来た重合膜の耐摩耗性はシリケート膜と比べて不足しているという欠点を有していた。

【0008】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、生産性が高く、かつ耐摩耗性が向上した含フッ素ポリマー膜を有する低反射部材を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行ったところ、含フッ素ポリマー膜の下地層に特定の材料を添加することで耐摩耗性を著しく向上できることを見出し、本発明に至ったものである。すなわち、本発明の第1の形態としては、透明基体上に積層されたハードコート層と、このハードコート層上に積層された含フッ素ポリマー膜を少なくとも備えた低反射部材であって、ハードコート層はエチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含むことを特徴としている。

【0010】

本発明の低反射部材は、ハードコート層にエチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含有しているので、含フッ素ポリマー膜の密着強度が向上し、優れた耐摩耗性を示す。

【0011】

また、本発明の第2の形態は、透明基体上に積層されたハードコート層と、このハードコート層上に積層された高屈折率層と、この高屈折率層上に積層された含フッ素ポリマー膜を少なくとも備えた低反射部材であって、高屈折率層は、エチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含むことを特徴としている。

【0012】

本形態においても、上記と同様に、高屈折率層中にエチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含有しているので、より優れた反射防止性と共に、含フッ素ポリマー膜の密着強度が向上し、優れた耐摩耗性を示す。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明のより好適な実施の形態について説明する。

A. 透明基体

本発明の反射防止材料に使用する透明基体としては、公知の透明なフィルム、ガラス等を使用することができる。その具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)、トリアセチルセルロース(TAC)、ポリアリレート、ポリイミド、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、セロファン、芳香族ポリアミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニールアルコール等の各種樹脂フィルムおよび石英ガラス、ソーダガラス等のガラス基材等を好適に使用することができる。PDP、LCDに用いる場合は、PET、TACが好ましい。

【0014】

これら透明基体の透明性は高いもの程良好であるが、光線透過率(JIS K7361-1)としては80%以上、より好ましくは90%以上が良い。また、その透明基体を小型軽量の液晶ディスプレイに用いる場合には、透明基体はフィルムであることがより好ましい。透明基体の厚さは、軽量化の観点から薄いほうが望ましいが、その生産性を考慮すると、1~700μmの範囲のもの、好ましくは25~250μmを使用することが好適である。

【0015】

また、透明基体に、アルカリ処理、コロナ処理、プラズマ処理、フッ素処理、スパッタ

処理等の表面処理や、界面活性剤、シランカップリング剤等の塗布、またはSi蒸着などの表面改質処理を行うことにより、透明基体とハードコート層、または他の層との密着性を向上させることができる。

【0016】

B. ハードコート層

本発明でいうハードコートとは、鉛筆硬度試験（JIS K5400）で、H以上の硬度を示すものをいう。また、本発明でいう高屈折率、低屈折率とは互いに隣接する層の相対的な屈折率の高低をいう。

【0017】

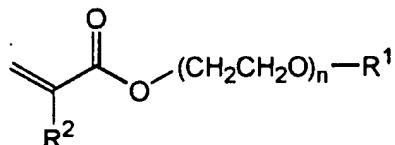
本発明の第1の形態におけるハードコート層を構成する樹脂としては、放射線、熱のいずれかもしくはそれらの組合せにより硬化する樹脂を用いることができるが、少なくともエチレンオキシド変性した（メタ）アクリレート樹脂を含有させることが必須である。なお、本発明の第2の形態（下層から順に、透明基体＋ハードコート層＋高屈折率層＋含フッ素ポリマー膜）におけるハードコート層は、後述の一般に使用されている放射線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂が用いられ、エチレンオキシド変性した（メタ）アクリレート樹脂は含まれていなくてもよい。

【0018】

上記エチレンオキシド変性した（メタ）アクリレート樹脂は、下記に挙げるようなモノマーの単独または共重合体、もしくは他のビニル系モノマーとの共重合体である。このようなモノマーの具体例としては、メタノール、エタノール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、n-ヘプチルアルコール、n-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、イソオクチルアルコール、n-ノニルアルコール、イソノニルアルコール等のアルキルアルコールのアルキレンオキサイド付加物と（メタ）アクリル酸とのエステル化物や、フェノール等の芳香族アルコール、ノニルフェノール等の長鎖アルキル基を有する芳香族アルコールのエチレンオキサイド付加物と（メタ）アクリル酸とのエステル化物が挙げられる。これら化合物の構造式を下記化1に示す。

【0019】

【化1】



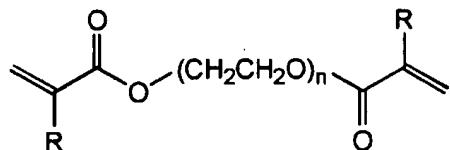
（式中、nは1～9の整数であり、R¹はメチル基、エチル基、ブロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、フェニル基、または炭素数1～9のアルキル基を有するフェニル基であり、R²はHまたはメチル基である。）

【0020】

また、化2に示すエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールと（メタ）アクリル酸とのエステル化物や、化3および化4に示すビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノールのエチレンオキサイド付加物と（メタ）アクリル酸とのエステル化物を挙げることができる。

【0021】

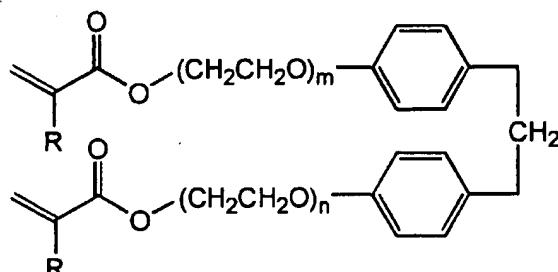
【化2】



(式中、nは1～9の整数であり、RはHまたはメチル基である。)

【0022】

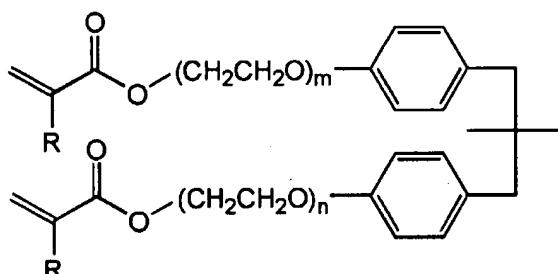
【化3】



(式中、m+nは2～10の整数であり、RはHまたはメチル基である。)

【0023】

【化4】



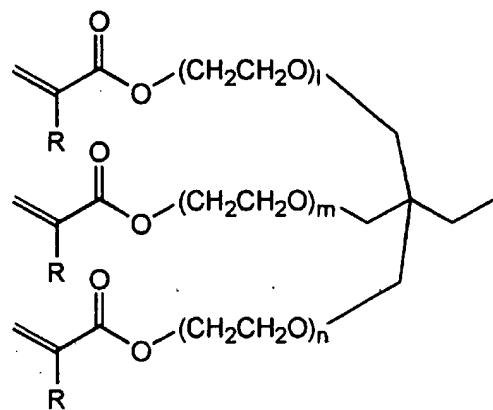
(式中、m+nは2～10の整数であり、RはHまたはメチル基である。)

【0024】

さらに、本発明では、下記化5～化7に示すトリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールおよびジベンタエリスリトール等のポリオールのエチレンオキサイド付加物とアクリル酸のエステル化合物が好適に用いられる。

【0025】

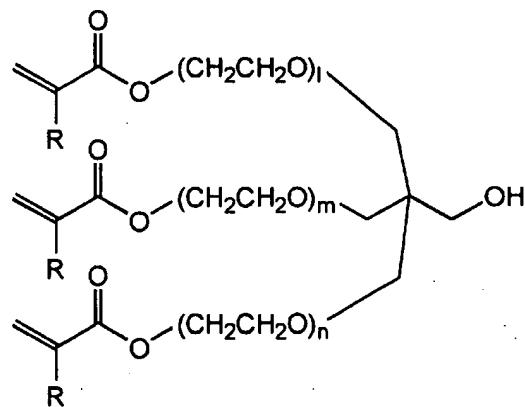
【化5】



(式中、i+m+nは3～10の整数であり、RはHまたはメチル基である。)

【0026】

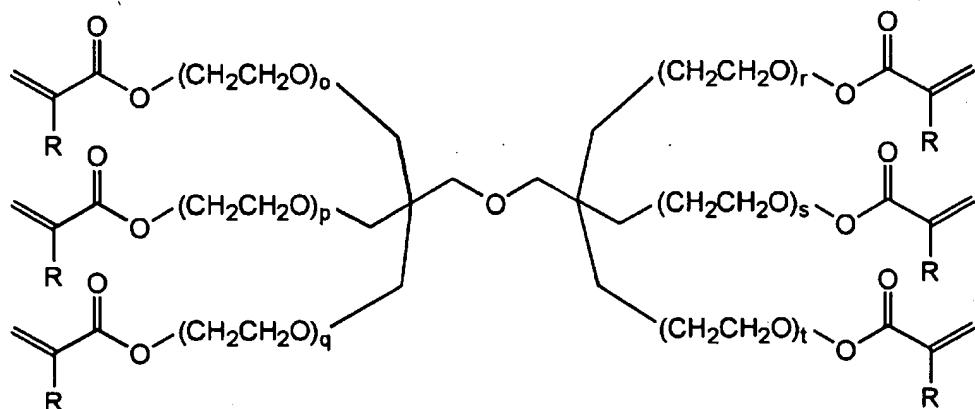
【化6】



(式中、i+m+nは3～10の整数であり、RはHまたはメチル基である。)

【0027】

【化7】



(式中、o+p+q+r+s+tは3～10の整数であり、RはHまたはメチル基である。)

【0028】

本発明の第1の形態におけるハードコート層は、上記エチレンオキシド変性したモノマ

ーが硬化することにより得ることができる、(メタ)アクリレート樹脂を含むことが必須である。エチレンオキシド変性したモノマー分子内のエチレンオキシド基の数は2～10が好ましく、これ以上あると硬度や機械特性を硬化させることがあるため好ましくない。また、ハードコート層に、耐熱性、耐摩耗性、耐溶剤性を付与するため、上記化5～化7で示されるようにモノマー分子内に3個以上の(メタ)アクリロイル基を含むことが好ましい。また、ハードコート層の特性をコントロールするため、適宜モノマー、オリゴマー、プレポリマーと混合して使用することができる。

【0029】

モノマーはハードコート層の可撓性が要求される場合は少な目にし、さらに架橋密度を低くするためには、1官能、2官能のアクリレート系モノマーを使用することが好ましく、逆に、ハードコート層に耐熱性、耐摩耗性、耐溶剤性等過酷な耐久性を要求される場合は、モノマーの量を増やし、3官能以上のアクリレート系モノマーを使用することが好ましい。

【0030】

本発明においては、粘度、架橋密度、耐熱性、耐薬品性等の塗料及び塗工膜の特性をコントロールするために、一般に使用されている放射線硬化型樹脂として、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーを適宜混合した組成物を用いてもよい。モノマーの例としては、スチレン、アクリル酸メチル、メチルメタクリレート、メトキシポリエチレンメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等を挙げることができる。

【0031】

オリゴマー、プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、ポリウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート、アルキッドアクリレート、メラミンアクリレート、シリコンアクリレート等のアクリレート、不飽和ポリエステル、エポキシ系化合物等を挙げることができる。

【0032】

上記のような放射線硬化型樹脂を硬化するためには、例えば、紫外線、電子線、X線、などの放射線を照射すれば良いが、必要に応じて適宜重合開始剤を添加することができる。重合開始剤としては、熱、または可視光線、紫外線等のエネルギー線等で活性ラジカルやカチオンを発生するものであれば特に制限なく使用することができる。熱で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレノニトリル)等のアゾ化合物、ベンゾイルバーオキサイド、ラウロイルバーオキサイド等の有機過酸化物をあげることができる。エネルギー線で活性ラジカルを発生する重合開始剤の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オノン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシクロヘキシル-1-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オノン等のアセトフェノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンゾフェノン、0-ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4-ベンゾイル4'-メチルジフェニルサルファイド、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムプロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド等のベンゾフェノン類、2,4ジエチルチオキサントン、1-クロロ-4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン類、2,4,6トリメチルベンゾイルジフェニルベンゾイルオキサイド等を挙げることができる。また、カチオンを発生するカチオン重合開始剤としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロオロアンモネート、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロオロホスフェート等をあげることができる。

【0033】

これらは単独もしくは複数、混合して使用することができる。また、促進剤（増感剤）として、N、N-ジメチルパラトルイジン、4、4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等アミン系化合物を混合し、使用することもできる。重合開始剤の含有量としては、放射線硬化型樹脂に対し、0.1～10重量%の範囲が、好ましくは3～7重量%の範囲が良い。重合開始剤が多すぎる場合、未反応の重合開始剤の分解物が層の強度の低下や樹脂の着色の原因となることがある、逆に少なすぎる場合には、樹脂が固まらなくなる。また、可視光線、紫外線等のエネルギー線により活性ラジカルを発生する重合開始剤においては、照射エネルギー線の波長域に吸収を持つフィラーを使用する場合は、重合開始剤の比率を上げる必要がある。更にまた、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、t-ブチルハイドロキノン等の安定化剤（熱重合禁止剤）を添加しても良く、この場合は、添加量は樹脂に対し、0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0034】

上記放射線硬化型樹脂を使用したハードコート層の硬化に伴う体積収縮率（下記方法より算出）は、20%以下が望ましい。体積収縮率が20%より大きくなると、透明基体がフィルムの場合はカールが著しくなり、また基材がガラス等リジットな材料系の場合はハードコート層の密着性が低下する。

【0035】

（数1）

$$\text{体積収縮率} : D = (S - S') / S \times 100$$

S : 硬化前の比重

S' : 硬化後の比重

（比重はJIS K-7112のB法ピクノメーター法により測定）

【0036】

なお、本発明におけるハードコート層には、放射線硬化型樹脂に対し、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン、t-ブチルハイドロキノン等の安定化剤（熱重合禁止剤）を添加しても良い。添加量は、放射線硬化型樹脂に対し、0.1～5.0重量%の範囲が好ましい。

【0037】

ハードコート層に使用することのできる熱硬化型樹脂としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、キシレン・ホルムアルデヒド樹脂、ケトン・ホルムアルデヒド樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらは単独もしくは複数混合して使用しても良い。透明基体がプラスチックフィルムである場合は、熱硬化温度を高く設定することができない。特に、PET、TACを使用する場合には、使用する熱硬化樹脂は、100℃以下で硬化できることが望ましい。

【0038】

ハードコート層に用いられる硬化型樹脂の透明性は高いほど良く、光線透過率（JIS C-7361-1）としては、透明基体同様、80%以上、好ましくは90%以上である。ハードコート層の屈折率は、

（1）透明基体上にハードコート層、低屈折率層（含フッ素ポリマー膜）の2層を順次積層する場合

（2）透明基体上にハードコート層、高屈折率層、低屈折率層（含フッ素ポリマー膜）の3層を順次積層する場合

の2つの場合によって異なる。

上記（1）の場合、ハードコート層の屈折率は、1.50～1.70の範囲、特に、1.60～1.70の範囲が好ましい。上記（2）の場合、ハードコート層の屈折率は1.45～1.55の範囲が好ましい。これら範囲を越えると好適な反射防止効果が得られない。

【0039】

上記ハードコート層を高屈折率とするには、金属微粒子（後述参照）等の高屈折率微粒

子を含有させる。また、樹脂自体を高屈折率とするためには、芳香環やBr、I、Cl等のハロゲン元素を含むものを選定する。芳香環を含む樹脂の例としては、ポリスチレン等のスチロール樹脂、PET、ビスフェノールAのポリカーボネート等が挙げられる。また、ハロゲン元素を含む樹脂の例としては、ポリ塩化ビニル、ポリテトラブロモビスフェノールAグリシジルエーテル等が挙げられる。また、S、N、P等を含む樹脂も高屈折率であり、例えば、ポリビニルビリジン、ポリビスフェノールSグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0040】

本発明において、透明基体の片面または両面に、直接または他の層を介してハードコート層を設ける方法としては、上記で述べた樹脂中に、必要に応じてフィラーや水または有機溶剤を混合し、これをペイントシェーカー、サンドミル、バールミル、ボールミル、アトライター、ロールミル、高速インペラーフィーダー分散機、ジェットミル、高速衝撃ミル、超音波分散機等によって分散して塗料またはインキとし、これをエアドクターコーティング、ブレードコーティング、ナイフコーティング、リバースコーティング、トランスマロールコーティング、グラビアロールコーティング、キスコーティング、キャストコーティング、スプレーコーティング、スロットオリフィスコーティング、カレンダーコーティング、電着コーティング、ディップコーティング、ダイコーティング等のコーティングやフレキソ印刷等の凸版印刷、ダイレクトグラビア印刷、オフセットグラビア印刷等の凹版印刷、オフセット印刷等の平版印刷、スクリーン印刷等の孔版印刷等の印刷手法により透明基体の片面または両面上に単層もしくは多層に分けて設け、溶媒を含んでいる場合は、熱乾燥工程を経て、放射線（紫外線の場合、光重合開始剤が必要）照射等により塗工層もしくは印刷層を硬化させることによって得る方法が挙げられる。なお、放射線が電子線による場合は、コックロフトフルトン型、パンデグラフ型、共振変圧型、絶縁コア変圧器型、直線型、ダイナミトロン型、高周波型等の各種電子線加速器から放出される50～1000KeVのエネルギーを有する電子線等が使用され、紫外線の場合は、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーチ、キセノンアーチ、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0041】

塗料、インクの塗工適性または印刷適性を向上させるために、必要に応じ、シリコーンオイル等のレベリング剤、ポリエチレンワックス、カルナバワックス、高級アルコール、ビスマイト、高級脂肪酸等の油脂、イソシアネート等の硬化剤、炭酸カルシウムやシリカゾル、合成雲母等0.1μm以下の超微粒子等の添加剤を適宜使用することができる。

【0042】

ハードコート層の厚さは1.0～10.0μmの範囲が、好ましくは1～5μmの範囲が良い。ハードコート層が1.0μmより薄い場合は、ハードコート層の耐摩耗性が低下したり、紫外線硬化型樹脂を使用した場合等に酸素阻害により硬化不良を起こす。10μmより厚い場合は、樹脂の硬化収縮によりカールが発生したり、ハードコート層にマイクロクラックが発生したり、さらに、透明基体との密着性が低下したりする。

【0043】

C. 高屈折率層

反射防止効果をより向上させるために、ハードコート層と含フッ素ポリマー膜の間に高屈折率層を設けることができる。ここでいう高屈折率層の屈折率は、隣接するハードコート層、および含フッ素ポリマー膜の屈折率よりも高いことを意味する。

【0044】

高屈折率層は、直上に形成される含フッ素ポリマーより屈折率を高くする必要があり、その屈折率は1.60～1.90の範囲にあることが好ましい。1.60未満では、十分な低反射効果を得ることが難しく、また1.90以上では製膜性が困難になる傾向がある。

【0045】

高屈折率層の厚みは、可視光波長と同じ厚み、またはそれ以下の厚みが好ましい。例え

ば、可視光線に反射防止効果を付与する場合は、高屈折率層の厚さは $n \cdot d$ が $500 \leq 4$ $n \cdot d$ (nm) ≤ 750 を満たすように設計される。ここで、n は高屈折率層の屈折率、d は層の厚みである。本発明の第2の形態では高屈折率層がこのように薄膜のため、十分なハードコート性を得ることができない。したがって、高屈折率層と透明基体との間にハードコート層を設けるものである。

【0046】

高屈折率層に用いられる材料としては、上記ハードコート層の説明にも記述したが、芳香環やBr、I、Cl等のハロゲン元素等を含む有機高屈折率材料や、金属微粒子等の高屈折率微粒子を含む材料がある。このような高屈折率微粒子としては、 TiO_2 (屈折率: $n = 2.3 \sim 2.7$)、 CeO_2 ($n = 1.95$)、 ZnO ($n = 1.9$)、 Sb_2O_5 ($n = 1.71$)、 SnO_2 ($n = 1.95$)、 ITO ($n = 1.95$)、 Y_2O_3 ($n = 1.87$)、 La_2O_3 ($n = 1.95$)、 ZrO_2 ($n = 2.05$)、 Al_2O_3 ($n = 1.63$)、 HfO_2 ($n = 2.00$)、 Ta_2O_5 等を挙げることができる。ITO等の導電性微粒子を用いた場合には、表面抵抗を下げるため、帯電防止機能をさらに付与することができる。

【0047】

本発明において、芳香環やBr、I、Cl等のハロゲン元素を含む有機高屈折率材料、金属微粒子等の高屈折率微粒子は、粘度、架橋密度、耐熱性、耐薬品性、硬化性等の塗料および塗工膜の特性をコントロールするために、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アクリロイルオキシ基等重合性不飽和結合を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマー等をバインダーとして適宜混合して用いることができ、少なくとも前記のエチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート化合物をバインダーとして使用することが必須である。

【0048】

高屈折率層は、上記のような高屈折率材料に、紫外線、電子線、X線等の放射線を照射することにより得られるが、必要に応じて重合開始剤を添加することができる。重合開始剤は、前記ハードコート層の項で説明したものと同様なものを用いることができる。

【0049】

高屈折率層の形成方法は、特に限定されず、ドライコーティング、ウェットコーティング等の方法をとることができる。本発明における高屈折率層は、ウェットコーティングにより設けられ、前記ハードコート層の項で示したものと同様のものを用いることができる。

【0050】

高屈折率層は、ウェットコーティング法により製膜した後、必要に応じて紫外線、電子線等の照射や加熱によって形成することができる。このうち、紫外線による硬化反応は、酸素による硬化阻害を防ぐため窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0051】

D. 含フッ素ポリマー膜

本発明の特徴の一つとして、反射防止の機能を得るために、屈折率を調整した低屈折率層を最表層に設けている。この低屈折率層として、フッ素系有機化合物から得られる含フッ素ポリマー膜を使用することができる。含フッ素ポリマー膜を形成するフッ素系有機化合物として、アクリロイル基、メタアクリロイル基、アクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基、フルオロアクリロイル基等重合性不飽和結合を有する含フッ素モノマー、含フッ素オリゴマー、含フッ素プレポリマー、含フッ素ポリマーを適宜混合した組成物が用いられる。

【0052】

単官能の含フッ素モノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸エステル類、フルオロアクリル酸、フルオロアクリル酸エステル類のほか、エボキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基などを有する(メタ)アクリル酸エステル類等が挙げられる。中でも硬化物の屈折率を低く維持するために、フルオロアルキル

基を有するアクリレート化合物が好ましく、例えば一般式 $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COOR}'$ (XはH、 CH_3 またはFであり、 R' は炭素数2~40の含フッ素アルキル基または炭素数2~100の含フッ素アルキルエーテル) で表される化合物が好ましい。

【0053】

このような化合物として、具体的には2-(バーフルオロデシル)エチルメタクリレート、2-(バーフルオロー7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、3-(バーフルオロー7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロビルメタクリレート、2-(バーフルオロー9-メチルデシル)エチルメタクリレート、3-(バーフルオロー8-メチルデシル)-2-ヒドロキシプロビルメタクリレート等の含フッ素メタクリレート、3-バーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-(バーフルオロデシル)エチルアクリレート、2-(バーフルオロー9-メチルデシル)エチルアクリレート等の含フッ素アクリレート等が挙げられる。

【0054】

多官能含フッ素モノマーとしては、ジオール、トリオール、テトラオール等の多価アルコール類のヒドロキシル基をアクリレート基、メタクリレート基、またはフルオロアクリレート基に置き換えた化合物が挙げられる。

【0055】

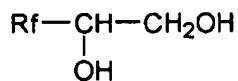
具体的には、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等のそれぞれの多価アルコール類の2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタクリレート基、またはフルオロアクリレート基のいずれかに置き換えた化合物が挙げられる。

【0056】

また、含フッ素アルキル基、エーテル結合を含む含フッ素アルキル基、含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基を有する多価アルコールの2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタクリレート基、フルオロアクリレート基に置き換えた多官能アクリル系单量体も利用でき、特に硬化物の屈折率を低く維持できる点で好ましい。このような化合物の具体例として、化8~化13の一般式で示される、含フッ素多価アルコール類の2個以上のヒドロキシル基をアクリレート基、メタクリレート基、またはフルオロアクリレート基に置き換えた構造のものが好ましく挙げられる。

【0057】

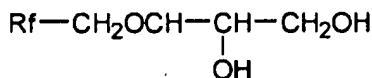
【化8】



(R' は炭素数1~40の含フッ素アルキル基)

【0058】

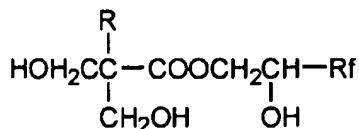
【化9】



(R' は炭素数1~40の含フッ素アルキル基)

【0059】

【化10】



(Rfは炭素数1~40の含フッ素アルキル基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキル基、RはHまたは炭素数1~3のアルキル基)

【0060】

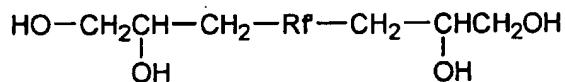
【化11】



(Rf'は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基、RはHまたは炭素数1~3のアルキル基)

【0061】

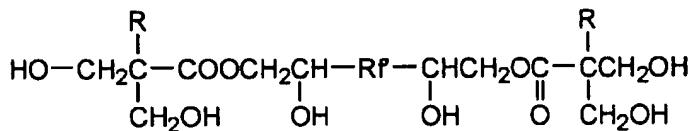
【化12】



(Rf'は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基、RはHまたは炭素数1~3のアルキル基)

【0062】

【化13】



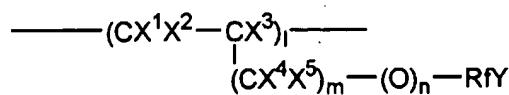
(Rf'は炭素数1~40の含フッ素アルキレン基またはエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基、RはHまたは炭素数1~3のアルキル基)

【0063】

さらに、本発明では、含フッ素プレポリマーおよび含フッ素ポリマーとして、ポリフッ化ビニル(PVF)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリトリフルオロエチレン(PTFE)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を用いることができる。また、本発明では、含フッ素ポリマーには、側鎖に炭素-炭素不飽和結合を有するポリマーを使用することが、低屈折率で高硬度なポリマー膜が形成されることから好ましい。具体的には、化14で示される構造を有するポリマーである。

【0064】

【化14】



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なり、HまたはFである。X³はH、F、CH₃またはCF₃であり、X⁴およびX⁵は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃であ

る。R_fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100の含フッ素アルキレンエーテル基、Yはエチレン性炭素一炭素二重結合を有する炭素数2～10の1価の有機基であり、mは0～3の整数、nは0または1である。)

【0065】

上記化14中の官能基Yの具体例としては、-CH=CH₂、-CF=CH₂、-C(CH₃)=CH₂、-CF=CF₂、-CH=CHF、-O-CO-CH=CH₂、-O-CO-C(CH₃)=CH₂、-O-CO-CF=CH₂、-O-CO-CF₃=CH₂、-O-CO-CF=CF₂等が挙げられる。中でも、-O-CO-CF=CH₂の構造を有するものが屈折率を低くでき、さらに硬化(架橋)反応が効率良くできることから好ましい。

【0066】

上記化14中の官能基R_fの具体例としては、-(CF₂)_m-(CH₂)_n-、-(CF₂C(CF₃)F)_m-(CH₂)_n-、-(CH₂CF₂)_m-(CH₂)_n-、-(CH₂)_n-C(CF₃)₂- (以上、mは1～10の整数、nは0～5の整数)、-(CF₂CF₂)₁-(CF₂C(CF₃)F)_m-(CH₂)_n-、-(CH₂CF₂)₁-(CF₂CF₂)_m-(CH₂)_n-、-(CF₂)_n-C(CF₃)₂-、-(CH₂CF₂)₁-(CF₂C(CF₃)F)_m-(CH₂)_n- (以上、1は1～10の整数、mは1～10の整数、nは0～5の整数)、-(CF₂CF₂O)_n-、-(CF₂CF₂CF₂O)_n-、-(C(CF₃)FCF₂O)_n-、-(C(CF₃)FCF₂O)_n-C(CF₃)F-、-(C(CF₃)FCF₂O)_n-C(CF₃)FC₂H₂-、-(CF₂CF₂O)_n-CF₂-、-(CF₂CF₂O)_n-CF₂CH₂-、-(CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂-、-(CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂CH₂- (以上、nは1～30の整数)等が挙げられる。

【0067】

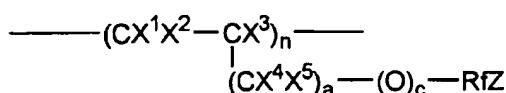
含フッ素アルキル基の炭素数は、大きすぎると溶剤への溶解性が低下したり透明性が低下することがあることから好ましくない。また、含フッ素アルキルエーテルは、炭素数が大きすぎると、硬化物の硬度や機械特性を低下させることがあるために好ましくない。

【0068】

上記の側鎖に炭素一炭素二重結合を有する光硬化性ポリマーは、化15に示す含フッ素ポリマーと共に重合させることが好ましい。

【0069】

【化15】



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なり、HまたはFである。X³はH、F、CH₃、またはCF₃であり、X⁴およびX⁵は同じかまたは異なり、H、FまたはCF₃である。aは0～2の整数、cは0または1である。R_fは炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または2～100の含フッ素アルキレンエーテル基、Zは-OH、-CH₂OH、-COOH、カルボン酸誘導体、-SO₃H、スルホン酸誘導体、エポキシ基、シアノ基から選ばれる)

【0070】

上記ポリマーを共重合させることにより、屈折率を低く維持しながら、基材への密着性、および汎用溶剤への溶解性を付与することができる。

【0071】

本発明では、上記含フッ素単官能モノマー、含フッ素多官能モノマー、含フッ素ポリマーを単独、もしくは適宜混合して用いることができる。含フッ素ポリマー膜は、上記のようなフッ素有機化合物に、紫外線、電子線、X線などの放射線を照射することにより得ら

れるが、必要に応じて、フッ素有機化合物に重合開始剤を添加することができる。重合開始剤は、前記ハードコート層の項で説明したものと同様なものを用いることができる。

【0072】

含フッ素ポリマー膜の屈折率は、反射防止効果を得るために、1.20～1.45であることが好ましい。1.45以上では、十分な低反射防止効果を得ることが難しく、また1.20以下では、製膜性が困難になる傾向がある。

【0073】

含フッ素ポリマー膜の厚みは、可視光波長と同じ厚み、またはそれ以下の厚みが好ましい。例えば、可視光線に反射防止効果を付与する場合は、高屈折率層の厚さは $n \cdot d$ が $500 \leq 4n \cdot d$ (nm) ≤ 750 を満たすように設計される。ここで、nは含フッ素ポリマー膜の屈折率、dは層の厚みである。

【0074】

本発明の含フッ素ポリマー膜は、ウェットコーティングにより形成することができ、前記ハードコート層と同様の方法を用いることができる。

【0075】

含フッ素ポリマー膜は、ウェットコーティング法により製膜した後、必要に応じて紫外線、電子線等の照射や加熱によって形成することができる。このうち、紫外線による硬化反応は、酸素による硬化阻害を防ぐため窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【実施例】

【0076】

以下、本発明を実施例によって説明する。なお、「部」は重量部を意味するものとする。

【実施例1】

<ハードコート層作製>

厚さ $100 \mu\text{m}$ のP E Tフィルム（商品名：A4300、東洋紡績社製）に、下記の配合により作製したハードコート塗料をリバースコーティングにて塗布し、 100°C で1分間乾燥後、窒素雰囲気中で 120W/cm 集光型高圧水銀灯1灯で紫外線照射を行い（照射距離 10cm 照射時間30秒）、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ $2.5 \mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。

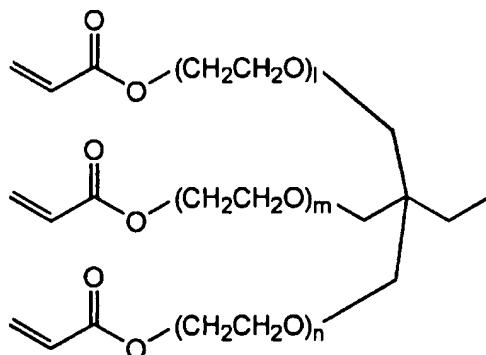
（ハードコート塗料の配合）

- ・ E O変性トリメチロールプロパントリアクリレート
(商品名：TMP-6 EO-3 A、共栄社化学製) 49部
- ・ 光重合開始剤 (商品名：イルガキュアー184 チバガイギー社製) 1部
- ・ メチルイソブチルケトン 50部

上記E O変性トリメチロールプロパントリアクリレートは下記の化16で示される。

【0077】

【化16】



（式中、 $l + m + n = 6$ である）

【0078】

<低屈折率層作製>

上記ハードコート層上に、下記の配合により作製した低屈折率塗料をリバースコーティングにて塗布し、100°C 1分間乾燥後、窒素雰囲気中で120W/cm集光型水銀灯1灯で紫外線照射を行い（照射距離10cm照射時間30秒）、塗工膜を硬化させた。このようにして、厚さ0.1μmの低屈折率層を形成し、反射率1.45%の本発明の低反射部材を得た。

(低屈折率塗料の配合)

- 側鎖に炭素-炭素二重結合を有する含フッ素紫外線硬化型樹脂 100部
(商品名: AR100、全固体分濃度15%、溶媒MIBK、ダイキン工業社製)
- 光重合開始剤 (商品名: イルガキュアー907 チバガイギー社製) 1部
- メチルイソブチルケトン 43部

上記、含フッ素紫外線硬化型樹脂は、側鎖に炭素-炭素二重結合を有する含フッ素ポリマーを含む共重合体である。

【0079】

【比較例1】

ハードコート塗料の配合を下記に示すとおりに変更した以外は実施例1と同様にして、反射率1.46%の本発明の低反射部材を得た。

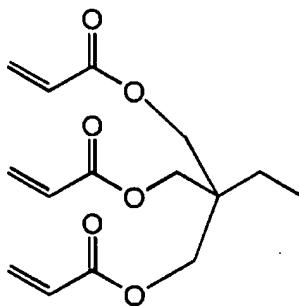
(ハードコート塗料の配合)

- トリメチロールプロパントリアクリレート
(商品名: TMP-A、共栄社化学製) 49部
- 光重合開始剤 (商品名: イルガキュアー184 チバガイギー社製) 1部
- メチルイソブチルケトン 50部

上記トリメチロールプロパントリアクリレートの構造を下記の化17に示す。

【0080】

【化17】



【0081】

実施例1、比較例1で得られた低反射部材を用い、全光線透過率、反射率、耐摩耗性を下記方法により測定、評価した。

全光線透過率は、HAZEメーター（商品名: NDH2000、日本電色社製）により測定した。

反射率は分光光度計UV3100（島津製作所社製）を使用し、波長領域400~700nmの範囲の5°の正反射を測定し、JIS Z8701に従って視感度補正したY値で表した。なお、測定は非測定面を黒マジックで完全に黒塗りした状態で行った。

耐摩耗性は日本スチールウール社製のスチールウール#0000を板紙耐摩耗試験機（熊谷理機工業社製）に取り付け、反射防止材料の低屈折率層面を荷重250gにて10回往復させる。その後、その部分のHAZE値の変化△HAZE（下記計算に基づく）をHAZEメーターで測定した。測定値が大きいほど耐摩耗性が悪い。

HAZE値変化△HAZE = 試験後のHAZE値 - 試験前のHAZE値

【0082】

【表1】

サンプル	ハードコート 材料	アクリロイル 基数	EO変性 の数	全光線 透過率 (%)	反射率 (%)	耐摩耗性 $\Delta H A Z E$ (%)
実施例1	T M P - 6 E 0 - 3 A	3	6	93.88	1.45	0.80
比較例1	T M P - A	3	0	93.82	1.46	1.85

【0083】

表1の結果から明らかなように、本発明の低反射部材は、ハードコート層にエチレンオキシド変性したメタクリレートを用いることにより、良好な耐摩耗性が得られているのに對し、比較例の低反射部材では、耐摩耗性に問題を有し、実用に耐え得るものではなかつた。

【0084】

以上説明したように、透明基体上にエチレンオキシド変性した(メタ)アクリレート樹脂を含むハードコート層、およびこのハードコート層上に積層された含フッ素ポリマー膜から構成される本発明の低反射部材は、優れた耐摩耗性を示す。